

溶銑脱硫および転炉脱リン・脱炭工程の生産性および効率性の向上に関する研究

Study on Productivity and Efficiency Improvement in Hot Metal Desulphurization  
and Converter Dephosphorization-Decarburization Processes.

金沢大学大学院自然科学研究科

機械科学専攻

山崎 強

Studies have been made on productivity and efficiency improvement in hot metal desulphurization by mechanical stirring process and converter process.

### **1. Effect of Liquid Phase in Flux on Hot Metal Desulfurization by Mechanical Stirring Process.**

A study has been made on the desulfurization by the use of  $\text{CaO-CaF}_2$  flux and  $\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3$  flux with mechanical stirring. The followings were found: 1) The desulfurization rate was correlated with the mixing ratios of  $\text{CaF}_2$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in the fluxes and had local maximum. 2) Although aggregation of flux was observed in the case of the high mixing ratio of  $\text{CaF}_2$ , the reaction area seemed to be constant throughout the reaction. This is because aggregation was almost completed at the very beginning of the experimental time. 3) It is possible to estimate the rate of desulfurization by using effective liquid phase ratio, in which the liquid phase used as cross-linking agent is excluded from the total liquid phase ratio.

### **2. Critical Condition for Formation of Accretion at the Tip of Bottom Gas-Blowing Nozzle and Cooling Capacity of Gas.**

A study has been made on the formation of accretion at the nozzle tip during bottom gas blowing into Fe-C liquid metal. Experiments in 1 ton heating furnace were carried out to obtain data required for the formation of the accretion and the followings were resulted: The inner diameter of gas injection nozzle and the solidus temperature of the Fe-C metal were found to be determining factors for the critical condition for the formation of the accretion. By using Ohguchi's heat balance equation for the stability of the accretion, transfer coefficient of the heat from hot metal to the accretion was estimated to be  $63 \text{ } \varepsilon^{0.3}$ . Furthermore, by using modified Ohguchi's heat balance equation including reaction heat term of the blown gas, the effective rate of the reaction heat was obtained, which is 0.03 for  $\text{CO}_2$  and 0.4~1 for  $\text{C}_3\text{H}_8$ . Plant scale experiments were also conducted in 270t LD convertor at Muroran Works in order to examine the effect of the blowing of  $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$  gas mixture on the cooling for the protection of bottom nozzle and it was found that almost all of the reaction heat of  $\text{C}_3\text{H}_8$  is contributed to the cooling, which supports the above mentioned result of 1 ton scale experiments.

製鋼還元精錬の基幹プロセスである機械攪拌式脱硫と酸化精錬の基幹プロセスである転炉を対象に、プロセスの生産性および効率性の向上を目的として研究を行った。機械攪拌式脱硫に関しては、脱硫剤の反応性が精錬時間やスラグ発生量に大きな影響を与えるため、脱硫剤の反応性を促進する手段として脱硫剤の溶解性に着目して検討を行った。また、転炉に関しては、底吹き攪拌を担う底吹き羽口の冷却安定性の確保が転炉の寿命を決める、即ち、転炉の生産性を決める重要な技術であることから、底吹きガスが底吹き羽口冷却に与える影響に着目して検討を行った。

機械攪拌式脱硫では脱硫剤の凝集現象が反応面積の低下という形で脱硫挙動に大きな影響を及ぼすことが分かってきているが、高溶解条件での凝集挙動について検討されたものは殆どない。プロセスの効率性を追求していく上で、高溶解条件下での凝集現象の影響を定量化していく必要があり、CaO に  $\text{CaF}_2$ 、及び、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を配合したフラックス条件での脱硫挙動を調査した。CaO- $\text{CaF}_2$  系精錬剤は  $\text{CaF}_2$  の効果により多量の液相を生成するが、機械攪拌方式では固体粒子間の相互作用により凝集挙動が顕著となるため、多量に液相が生成する条件での精錬剤の凝集挙動と脱硫性の調査を行い、脱硫剤溶解性が脱硫挙動に与える影響の定量化を行った。また、液相の生成とそれ自体が高い脱硫性を有する精錬剤として Na を含有する  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  について調査を行い、凝集性に加え生成した液相スラグの脱硫能(サルファイドキャパシティ)の影響を検討した。

転炉底吹きでは、羽口が冷却不足の場合、ノズルが溶解してしまう一方、冷却過多の場合、凝固鉄の過成長により吹き込みガスの必要な供給圧力が増大することに加え、羽口耐火物の過冷却により煉瓦のスポールを生じさせてしまう。羽口ノズルの先端部に形成される凝固鉄の形成状態を明らかにしていくことは、羽口を安定的に冷却保護していく上で重要であり、そのためには、凝固鉄の形成条件を明らかにすること、各ガスの冷却性を定量的に把握することが必要である。そこで、羽口先端部の冷却に重要な役割を果たす凝固鉄の生成条件について、支配因子の明確化と凝固鉄生成限界条件の明確化を行った。また、底吹きガス種の影響も調査し、反応の生じる  $\text{CO}_2$  や  $\text{C}_3\text{H}_8$  において、反応熱の凝固鉄への寄与を調査することで、各ガスの有効な冷却能の定量化を行った。

## 1. 機械攪拌式溶銑脱硫における脱硫剤溶融性の影響

誘導加熱方式の電気炉を使用し、機械攪拌方式での脱硫フラックスの精錬能評価実験を行った。CaO に  $\text{CaF}_2$ 、及び、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を最大 25mass%、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  を最大 20mass% 配合したフラックス条件での脱硫挙動を調査した結果、配合比率の増大に伴い脱硫性は増大するが、ある配合比率で極大を示し、配合比率が高い条件では脱硫性は低下する傾向を示した。 $\text{CaF}_2$  を配合した条件での溶鉄中 S 濃度の経時変化を Fig.1 に示す。 $\text{CaF}_2$  配合の場合、 $\text{CaF}_2$  の配合比率増大に伴い、著しいフラックスの凝集傾向が見られた。Fig.2、Fig.3 に実験終了後の溶銑面状のフラックスを示すが、 $\text{CaF}_2$  の配合比率増大に伴い、フラックスが凝集し、粗大なフラックス粒が生成する傾向が見られる。

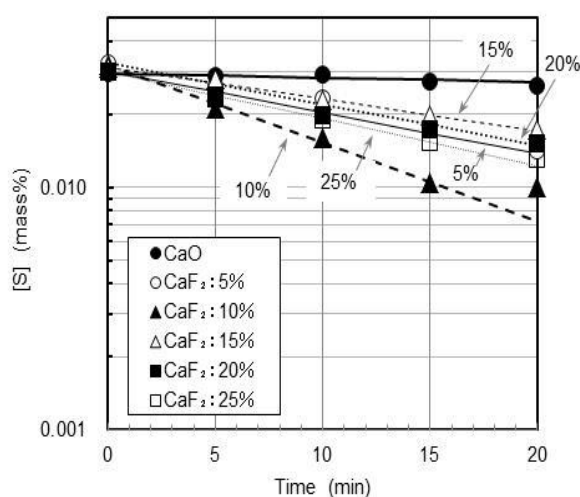


Fig.1 Influence of  $\text{CaF}_2$  mixing ratio on the desulfurization rate by CaO- $\text{CaF}_2$  mixtures.

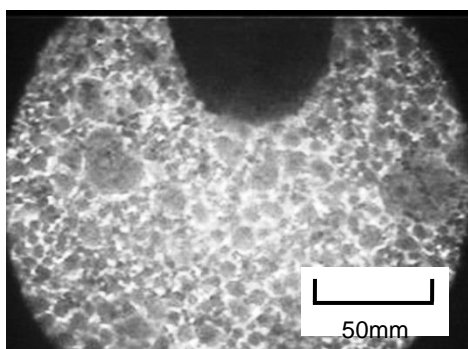


Fig.2 Appearance of flux after experiment.  
(CaO- $\text{CaF}_2$  mixture with  $\text{CaF}_2=10\text{mass}\%$ )

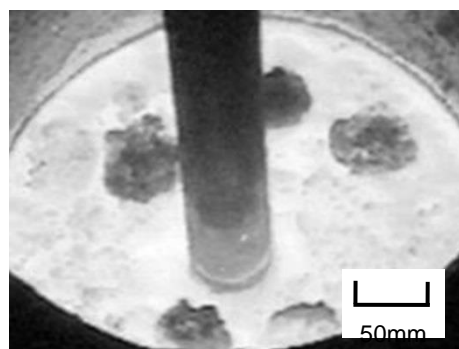


Fig.3 Appearance of flux after experiment.  
(CaO- $\text{CaF}_2$  mixture with  $\text{CaF}_2=15\text{mass}\%$ )

Fig.4 に実験後フラックスの粒径分布測定結果から求めた(面積)平均径の試算結果を示す。 $\text{CaF}_2$  配合の場合は 15mass%以上の配合条件で凝集径が著しく増大することに対し、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  や

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> の場合は、凝集径は若干増大する程度である。

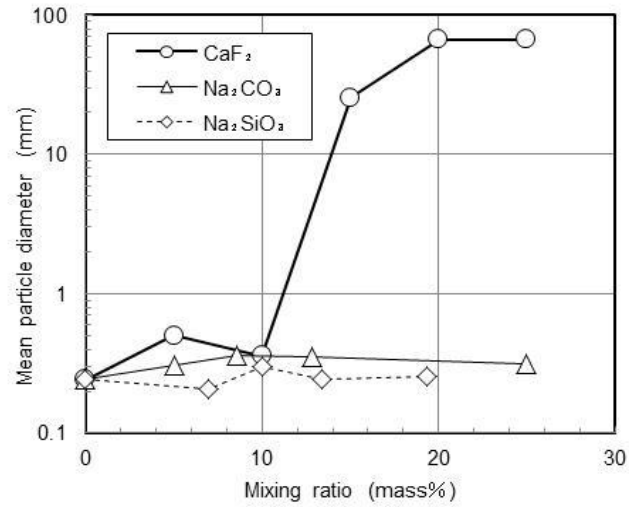


Fig.4 Relation between mixing ratios of various elements in CaO-based fluxes and mean particle diameter.

脱硫フラックスの凝集による脱硫挙動への影響を評価するため、Nakai らの凝集の扱いにならない脱硫フラックスの粒径変化を推定し、(1)式により粒子径変化を考慮し脱硫挙動の推定を行った。K<sub>s</sub>; 見掛けの反応速度定数、A(m<sup>2</sup>); 反応面積、k<sub>m</sub>(m/s); 物質移動係数、V<sub>m</sub>(m<sup>3</sup>); メタル体積である。

$$-\frac{d[S]}{dt} = K_s \cdot [S] = \frac{A \cdot k_m}{V_m} \cdot [S] \quad (1)$$

S 濃度推移の推定結果を Fig.5 に示すが、CaF<sub>2</sub> が 10mass%以下の配合条件では実験値と計算値は比較的良い相関を示すものの、凝集挙動が著しい 15mass%以上の配合条件では、凝集による粒子径変化を考慮しても脱硫挙動を推定することは困難である。多量の液相が生成するフラックス条件の場合、反応面積変化を考慮しても脱硫挙動を再現できないことから、溶鉄側物質移動律速では整理は難しいものと推定される。

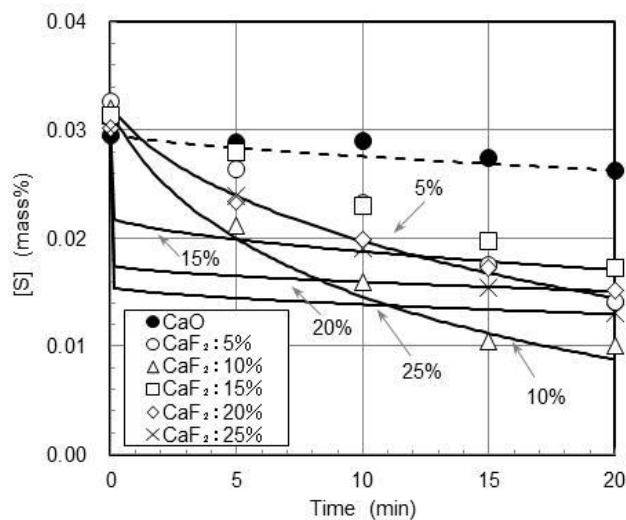


Fig.5 Comparison between observed and calculated results of desulfurization behavior.(Marks are experimental points and curved lines are calculated results.)

フラックス配合により溶融フラックスが生成し、この溶融フラックスが微細分散することで脱硫反応を促進しているものと考えられる。そこで、フラックスの溶融状態を評価するため、実験温度でのフラックス溶融性(液相率)をSOLGASMIXを使用して計算し、液相率と $K_s$ の関係を整理した。整理結果を Fig.6 に示す。CaF<sub>2</sub>を配合した条件では液相率の増大に伴い脱硫速度は増大するが、さらに液相率が増大すると脱硫速度は低下する傾向を示す。

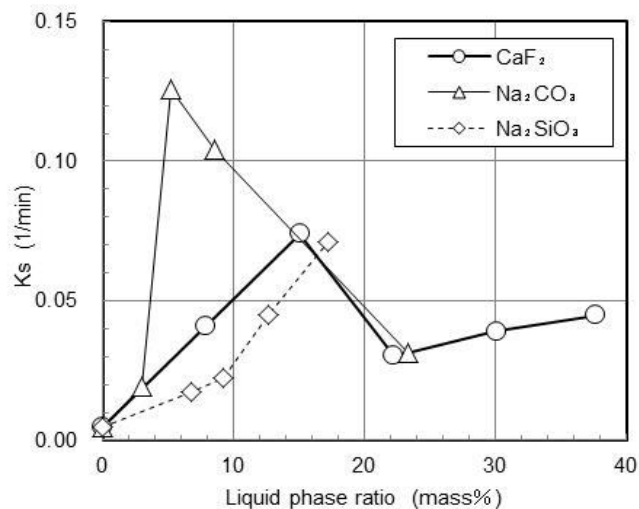


Fig.6 Influence of liquid phase ratio in various CaO-based fluxes on apparent rate constant  $K_s$ .

多量の液相が生成する条件では5minより前の時点で急激な凝集挙動が生じており、フラックス粒子間の充填に消費される液相フラックスは脱硫反応には寄与しないと考え、この無効分を考慮した脱硫に有効な液相フラックス量を検討した。液相率が20mass%の条件を境界に20mass%以

上の条件では、液相率 20mass%に相当する液相量は粒子間の結合に寄与するが脱硫には寄与しないと考え、液相率を  $\eta$  とし、(2)式で定義する脱硫反応に有効な液相率を  $\eta'$  として、脱硫速度定数  $K_s$  との関係を整理した。 $\eta'$  と  $K_s$  の関係を Fig.7 示す。有効液相率  $\eta'$  の増大に伴い脱硫速度定数  $K_s$  は増大する傾向を示し、配合したフラックスにより生成した液相のうち、フラックスの凝集に使用されない有効な液相量を考慮することで、脱硫性を整理可能と推定される。

$$\begin{aligned}\eta' &= \eta \quad (\eta < 20) \\ \eta' &= \eta - 20 \quad (\eta \geq 20)\end{aligned}\quad (2)$$

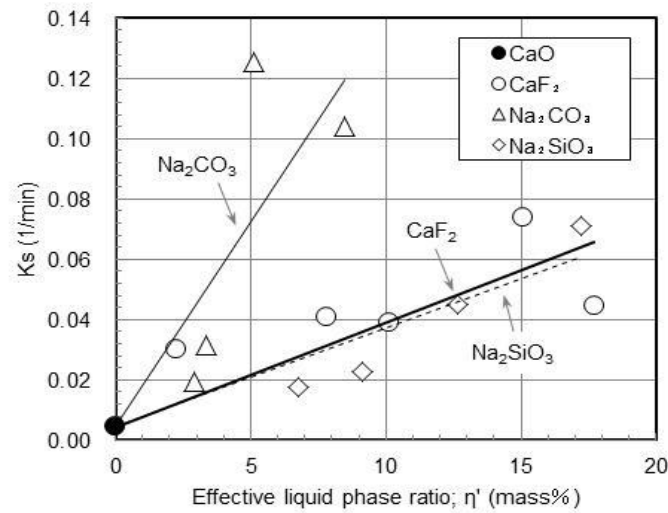


Fig.7 Relation between effective liquid phase ratio and apparent rate constant  $K_s$ .

配合フラックスの種類により脱硫性が異なるのは生成した液相フラックスのサルファイドキャパシティが異なるためと考えられる。液相組成から光学的塩基度を求め、サルファイドキャパシティを計算し比較した。サルファイドキャパシティ  $C'_s$  の値は、 $\text{CaO}-\text{CaF}_2$  の場合、 $6.1 \sim 6.3 \times 10^{-4}$ 、 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  の場合、 $1.5 \times 10^{-3}$ 、 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{SiO}_3$  の場合、 $1.5 \times 10^{-3}$ である。 $\text{Na}_2\text{O}$  を含有する系では  $C'_s$  が大きな値を示し、本実験での  $\text{CaO}-\text{CaF}_2$  系と  $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$  系の脱硫能の差は、 $C'_s$  の差に相当しており、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  配合フラックスが  $\text{CaF}_2$  配合フラックスに比べて脱硫性が高いのは、サルファイドキャパシティが大きいと推定される。なお、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  の場合、サルファイドキャパシティが大きいにもかかわらず脱硫性が低位であるのは、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  融体における  $\text{Na}_2\text{O}$  活量が低いと推定される。

## 2. ガス吹き込みノズル先端部の凝固鉄生成限界とガス冷却能

1ton 規模の誘導溶解炉を使用して炉の底部に設置したステンレス製の底吹きノズルからガスを吹き込み、ノズル先端部のマッシュルーム生成挙動を調査した。ガス種としては、Ar ガス、CO<sub>2</sub> ガス、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの 3 種を使用した。更に、CO<sub>2</sub> ガス、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの底吹き羽口の冷却特性への影響を実機規模で評価するため、新日鐵住金(株)室蘭製鉄所の 270ton 上底吹き転炉(LD-CB)を用いて、底吹きガス種を CO<sub>2</sub> ガスのみ、および、CO<sub>2</sub> ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの混合ガスで溶鉄への吹き込み試験を行い、底吹き羽口の損耗性に対するガス冷却力の影響を評価した。

1ton 規模溶解炉で実施した Ar ガス条件での結果を Fig.8 に示す。マッシュルーム生成限界温度を Fe-C 系固相線温度と仮定することで、マッシュルーム生成限界条件を評価可能と考えられる。CO<sub>2</sub> ガス単独で吹き込んだ条件での実験結果を Fig.9 に示す。Ar ガスの場合と比較して CO<sub>2</sub> ガスの方が、同一ガス流量に対し、より高温でもマッシュルームが生成しており、CO<sub>2</sub> ガスの冷却力が Ar ガスの冷却力より大きいことと考えられる。Ar ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの混合ガスを吹き込んだ条件での実験結果を Fig.10 に示す。

室蘭 270ton 転炉を用いて CO<sub>2</sub> ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの混合ガスを吹き込んだ条件での底吹き羽口の損耗性評価結果を Fig.11 に示す。図中の点線は、CO<sub>2</sub> ガス流量が 0.015Nm<sup>3</sup>/min/t の条件と同等の冷却力と推定される CO<sub>2</sub> ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの混合条件である。

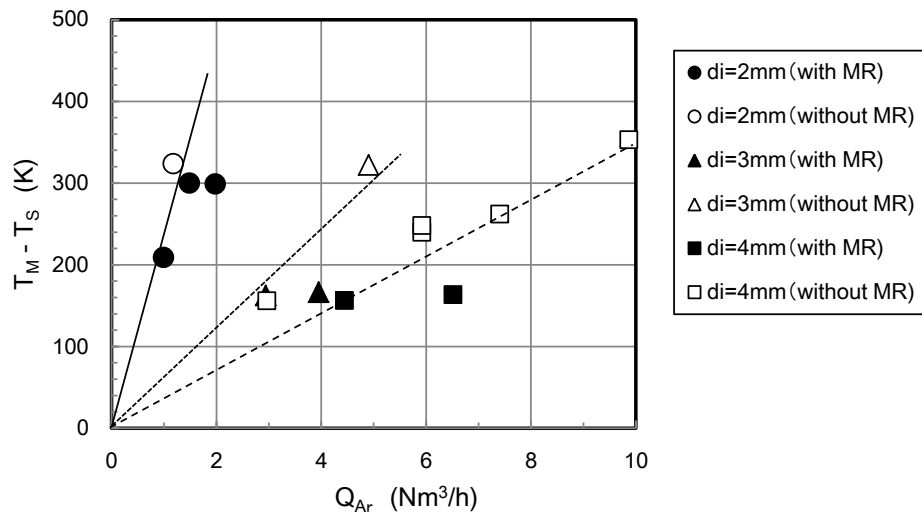


Fig.8 Effect of superheat and Ar gas flow rate on accretion formation. Solidus temperature of Fe-C alloy is used as T<sub>m</sub>.



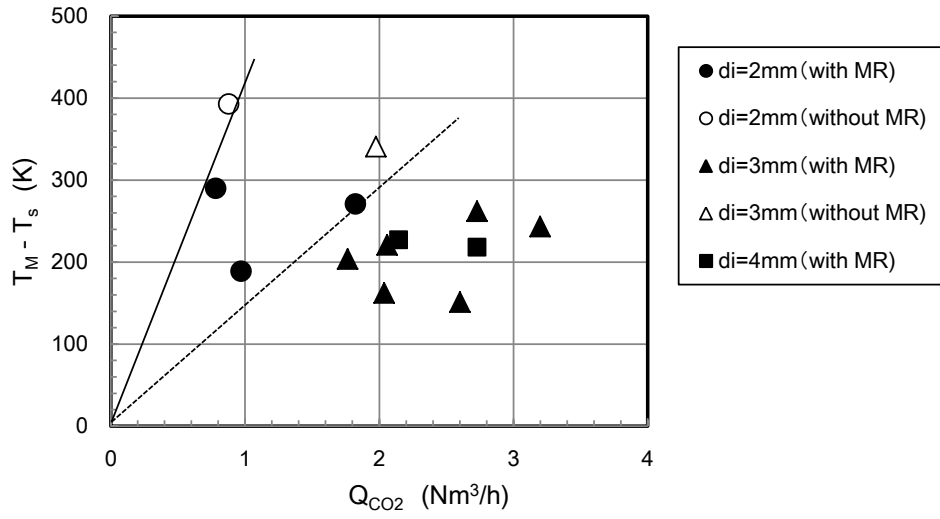


Fig.9 Effect of superheat and CO<sub>2</sub> gas flow rate on accretion formation.

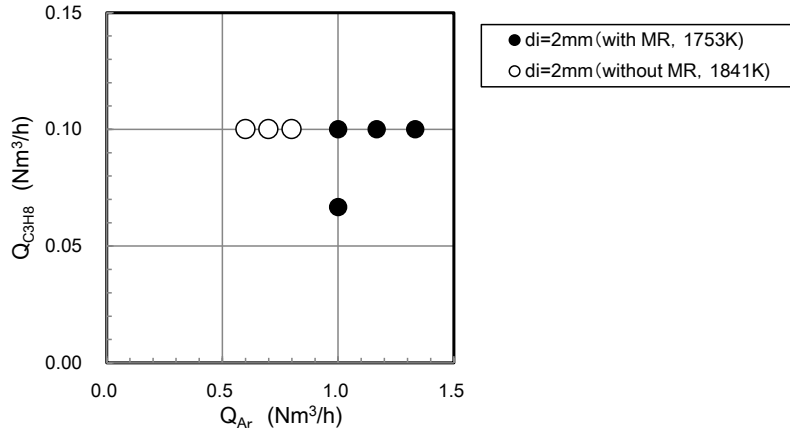


Fig.10 Effect of Ar-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mixed gas flow rate on accretion formation.

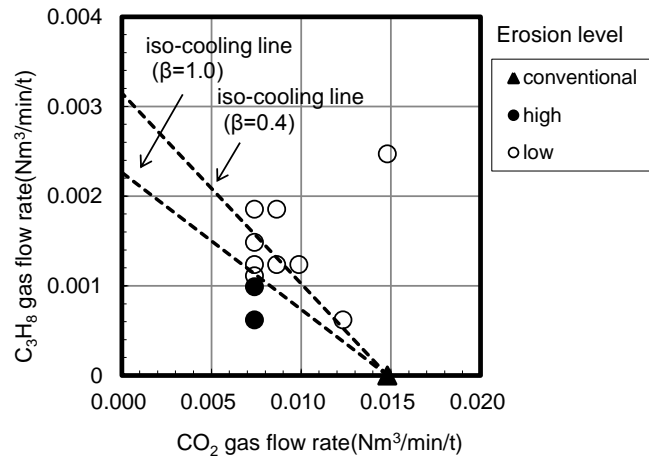


Fig.11 Relation between gas mixing conditions and erosion level.

マッシュルームの生成限界条件において、溶鉄からの受熱量とガスの冷却力の間の熱バランスを考察することにより、ガス毎の冷却力の評価を行った。Oguchi らの簡易モデル式を元に、(3)式に示す熱バランス式を考案した。

$$2\pi r_c^2(\alpha \dot{\epsilon}^{0.3})(T_M - T_s) = C_p(T_s - T_g)Q \quad (3)$$

ここで、 $r_c$ :マッシュルーム生成限界半径(=ノズル半径) (m)、 $\alpha$ :Isobe らの扱いに従って熱伝達係数が攪拌動力密度の 0.3 乗に比例するとした場合の比例定数、 $\dot{\epsilon}$ :攪拌動力密度(W/t)、 $T_M$ :溶鉄温度(K)、 $T_s$ :マッシュルーム生成限界温度(=Fe-C 系固相線温度) (K)、 $C_p$ :ガス比熱(J/Nm<sup>3</sup>/K)、 $T_g$ :ガス温度(K)、 $Q$ :ガス流量(Nm<sup>3</sup>/s)である。Ar ガスの実験結果を Fig.12 に示すが、熱伝達係数が攪拌動力密度の 0.3 乗に比例すると仮定し、マッシュルーム生成限界半径  $r_c$  をノズル内径  $d_i$  の半分と仮定することで、ノズル径によらずマッシュルーム生成限界を評価可能と考えられる。また、境界線の勾配から熱伝達係数である  $\alpha \dot{\epsilon}^{0.3}$  の係数  $\alpha$  の値を求めた。

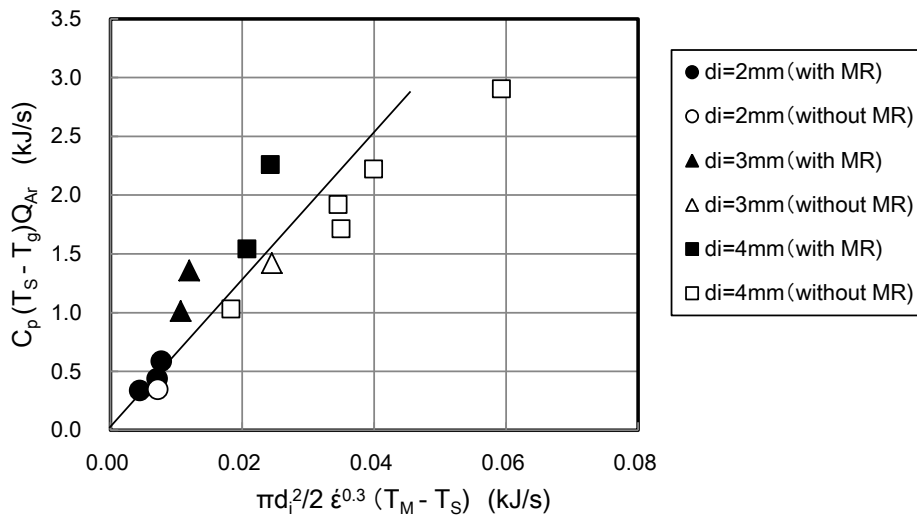


Fig.12 Heat balance on the surface of accretion (Ar gas). Inner nozzle diameter is used as accretion diameter.

次に反応を伴うガスである CO<sub>2</sub> ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスについて、反応熱がマッシュルーム生成に及ぼす影響を評価するため(3)式に反応熱項を加えた(4)式を使用して反応熱の寄与率を評価した。

$$2\pi r_c^2(\alpha \dot{\epsilon}^{0.3})(T_M - T_s) = \left( \int_{T_g}^{T_s} C_p dT \right) Q + \beta q Q \quad (4)$$

ここで、 $\beta$ :反応熱の寄与率(-)、 $q$ :実験温度での反応熱(J/Nm<sup>3</sup>)である。CO<sub>2</sub> ガスを吹き込んだ場合の実験結果について横軸に右边第二項のガスの反応熱  $qQ$  をとり、縦軸に左边第一項の受熱項と右边第一項のガスの顕熱項の差を取ったものを Fig.13 に示す。CO<sub>2</sub> の溶鉄中 C との反応

熱の寄与はほぼ無く、推定される反応熱の寄与率は高々0.03程度である。CO<sub>2</sub>ガスの場合、溶鉄中のCとの反応( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ )であるため、ノズル先端では一部のCO<sub>2</sub>しか反応せず、その結果、寄与率が小さくなっていると考えられる。

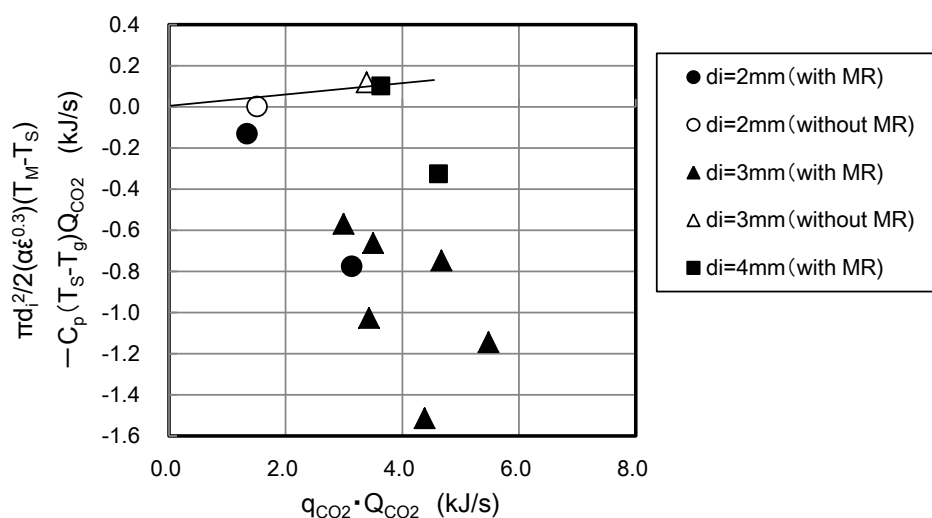


Fig.13 Heat balance on the surface of accretion (CO<sub>2</sub> gas).

Ar ガスと C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの混合条件での実験結果を使用して C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの反応熱の寄与率を見積もった。横軸に C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの分解反応熱をとり、縦軸にマッシュルーム受熱量と Ar ガス、及び、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの顕熱増加量の差をとったものを Fig.14 に示すが、寄与率は  $\beta = 0.4 \sim 1$  の範囲と推定される。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ガスの熱分解反応は 800℃程度で生じるが、ノズル先端近傍は高温であることからノズル先端部近傍で C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> の熱分解反応が速やかに起こり、その結果、寄与率が大きいと考えられる。

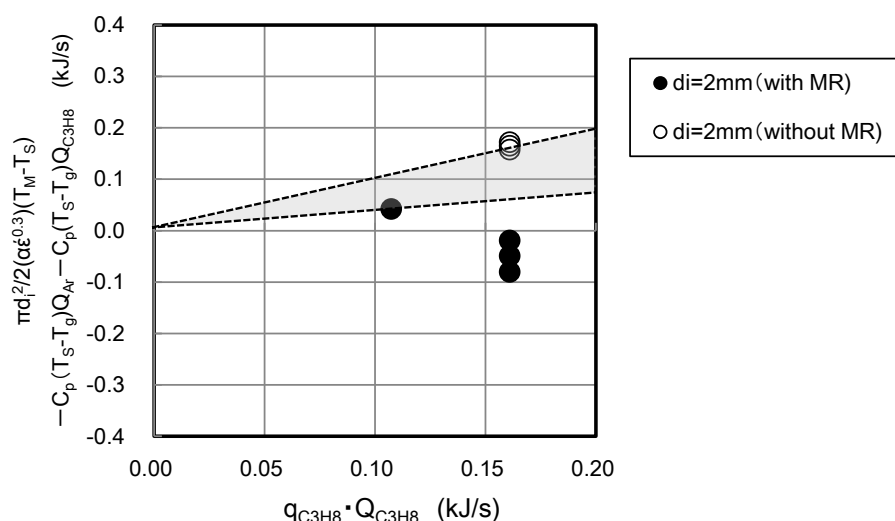


Fig.14 Heat balance on the surface of accretion (Ar-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> mixed gas).

室蘭製鉄所の転炉にて行った試験結果について底吹きガスの冷却能と底吹き羽口の損耗性の関係を考察した。1ton 実験結果より求めた  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{C}_3\text{H}_8$  ガスのガス冷却能比を使用して、通常作業時の  $\text{CO}_2$  ガス流量と同等の冷却能を有する  $\text{CO}_2$  ガスと  $\text{C}_3\text{H}_8$  ガスの混合条件を求め Fig.11 に図示した。試験で観察された底吹き羽口の損耗性は  $\beta = 1.0$  の等冷却能線より上方の範囲で通常条件より低下する傾向を示しており、生成する殆どの  $\text{C}_3\text{H}_8$  ガスの反応熱は底吹き羽口の冷却に寄与しているものと考えられ、1ton 規模実験にて評価したガス冷却能は妥当であると考えられる。

## 学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

溶銑脱硫および転炉脱リン・脱炭工程の生産性および効率性の向上に関する研究

2. 論文提出者 (1) 所 属 機械科学 専攻

(2) 氏 名 山崎 強

3. 審査結果の要旨（600～650字）

当該学位論文に関し、平成31年2月1日に第1回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文および関連資料について詳細に検討した。同日に口頭発表の後、第2回学位論文審査会を開催し、慎重に協議の結果、以下の通り判定した。

申請者は学位論文において、鋼の精錬工程である、溶銑脱硫と転炉脱リン・脱炭工程に関して、①溶銑鍋におけるKR方式の溶銑脱硫工程における、脱硫剤の種類、組成による脱硫速度の相違を、脱硫剤の脱硫工程温度での液相率、液相の熱力学的脱硫能、凝集挙動を解析することにより、説明付け、凝集に費やされる液相率を差し引き、脱硫に寄与する有効液相率を提案した。また、②転炉における脱リン、脱炭工程時に溶鋼攪拌のためのガス底吹き管出口に保護層としてマッシュルームを安定的に維持する条件を、溶鉄からの受熱量と、吹込みガス種、流量に基づく反応熱および顕熱から計算されるガスの冷却能とのバランスから明らかにし、分解がマッシュルーム近接で生じる $C_2H_2$ の反応熱の寄与率は1に近いことを見出した。いずれも、メカニズムの解明とともに工業的にも生産性、効率性を向上させる指標を明確にしている。

以上のように、本論文は鋼の精錬の2つの工程での生産性、効率性向上に対する学術的および工業的価値が高く、博士（工学）の学位に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判 定 (いずれかに○印) 合 格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博 士 ( 工 学 )